

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-158563

(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl.

C09D 11/10

(21)Application number : 08-325531

(71)Applicant : SAKATA CORP

(22)Date of filing : 05.12.1996

(72)Inventor : KANO HITONORI  
TSUCHIYA TATSURO  
FUJIWARA MASASHI

## (54) AQUEOUS PIGMENT-DISPERSED INK COMPOSITION FOR INK JET PRINTING

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous pigment-dispersed ink composition for ink jet printing excellent in drying properties, printed letter quality such as bleeding and ejecting stability from a nozzle.

SOLUTION: This aqueous pigment-dispersed ink composition for ink jet printing consists essentially of a pigment, an aqueous resin, a basic compound and an aqueous medium. An acrylic copolymer resin containing fluorine obtained by polymerizing an monoethylenic  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylic acid monomer, 3-30wt.% acrylic monomer containing the fluorine based on the whole monomer components, and optionally other copolymerizable and radically polymerizable monomers is used as a part of the aqueous resin. The aqueous pigment-dispersed ink composition for ink jet printing includes 0.01-1.5wt.% acrylic copolymer resin containing the fluorine and 0.1-10wt.% other aqueous resins.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158563

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 11/10

識別記号

F I

C 0 9 D 11/10

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-325531

(22) 出願日 平成 8 年(1996)12月 5 日

(71) 出願人 000105947

サカタインクス株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目23番37号

(72) 発明者 加野 仁紀

大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ  
インクス株式会社内

(72) 発明者 土屋 達郎

大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ  
インクス株式会社内

(72) 発明者 藤原 正志

大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ  
インクス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水性顔料分散インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 乾燥性に優れ、かつにじみ等の印字品質、ノズル吐出安定性に優れるインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物を提供する。

【解決手段】 顔料、水性樹脂、塩基性化合物、および水性媒体から主として構成されるインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物において、水性樹脂の一部として、 $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体、フッ素を含有するアクリル系単量体、および必要に応じてその他の共重合可能なラジカル重合性単量体からなる単量体成分を重合して得られる酸価10～300のフッ素含有アクリル系共重合体樹脂を使用することを特徴とするインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 顔料、水性樹脂、塩基性化合物、および水性媒体から主として構成されるインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物において、水性樹脂の一部として、 $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体、フッ素を含有するアクリル系単量体、および必要に応じてその他の共重合可能なラジカル重合性単量体からなる単量体成分を重合して得られる酸価10～300のフッ素含有アクリル系共重合体樹脂を使用することを特徴とするインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物。

【請求項2】 前記フッ素含有アクリル系共重合体樹脂のフッ素を含有するアクリル系単量体の含有量が、全単量体成分中、3～30重量%であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物。

【請求項3】 前記フッ素含有アクリル系共重合体樹脂とそれ以外の水性樹脂を、インクジェット記録用水性顔料分散インク組成物中に、それぞれ0.01～1.5重量%、0.1～10重量%含有させることを特徴とする請求項1または2記載のインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、記録ヘッドの吐出オリフィスからインク吐出させ液滴として飛翔させて記録を行う場合に、乾燥性に優れ、かつ、にじみ、輪郭のシャープさ、鮮明さ等の印字品質、ノズル吐出安定性に優れるインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物に関する。

**【0002】**

【従来の技術】静電吸引方式、空気圧送方式、加熱発泡時の圧力を利用した方式、圧電素子の電気的変形を利用した方式等を用いて、インクを吐出させるインクジェット方式で画像形成を行う際に用いられるインクにおいては、従来から、以下に述べる相反する特性を満たすことが求められている。

【0003】その特性としては、記録紙に画像形成した際に、記録紙の繊維に沿った不規則なインクの流れや繊維間への不規則なインクの浸透（以下、これをにじみという）がないこと、記録紙に画像形成したときの乾燥性が速いこと、長期保存において記録ヘッドの目詰まりを起こさない、すなわち、吐出安定性が良好であること、画像の耐水性が良好であること等が挙げられる。

【0004】特に、近年、乾燥性が速く、にじみがなく、かつ吐出安定性が良好であるインクが求められている。

【0005】顔料系インクジェット記録用インクにおいては、顔料を分散させるため、顔料分散用樹脂として、例えば、特開昭56-147863号公報ではスチレン

ーアクリル酸ーアクリル酸ブチル共重合体等、特開昭56-147867号公報ではスチレンーアクリル樹脂等、特開昭56-157468号公報ではスチレンーマレイン酸共重合体等の水性樹脂を用いているため、乾燥性が遅くなる問題が生じ、にじみ等の印字品位、乾燥性、吐出安定性等の相反する特性を同時に満足させることは難しく、これらの特性を同時に満足させるインクは、従来技術では実現していなかった。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの問題を解決し、乾燥性に優れ、かつ、にじみ等の印字品質、ノズル吐出安定性に優れるインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物を提供することを課題とするものである。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】本発明は、（1）顔料、水性樹脂、塩基性化合物、および水性媒体から主として構成されるインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物において、水性樹脂の一部として、 $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体、フッ素を含有するアクリル系単量体、および必要に応じてその他の共重合可能なラジカル重合性単量体からなる単量体成分を重合して得られる酸価10～300のフッ素含有アクリル系共重合体樹脂を使用することを特徴とするインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物に関する。

【0008】さらに本発明は、（2）前記フッ素含有アクリル系共重合体樹脂のフッ素を含有するアクリル系単量体の含有量が、全単量体成分中、3～30重量%であることを特徴とする前記（1）項記載のインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物に関する。

【0009】さらに本発明は、（3）前記フッ素含有アクリル系共重合体樹脂とそれ以外の水性樹脂を、インクジェット記録用水性顔料分散インク組成物中に、それぞれ0.01～1.5重量%、0.1～10重量%含有させることを特徴とする前記（1）または（2）項記載のインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物に関する。

**【0010】**

【発明の実施の形態】本発明者らは、前記課題を解決すべく研究を重ねた結果、インクジェット記録用水性顔料分散インク組成物の水性樹脂の一部にフッ素含有アクリル系共重合体樹脂を使用することにより、乾燥性に優れ、かつ、にじみ等の印字品質、ノズル吐出安定性に優れるインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0011】以下に、本発明をさらに詳しく説明する。

【0012】まず、本発明のインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物で使用する水性樹脂について説明する。

【0013】本発明のインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物で使用する水性樹脂としては、フッ素含有アクリル系共重合体樹脂と従来よりインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物で使用されている水性樹脂が使用できる。

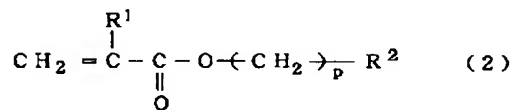
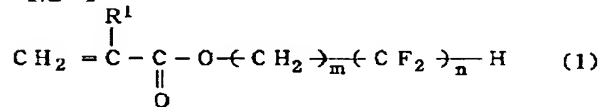
【0014】まず、フッ素含有アクリル系共重合体樹脂としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体、フッ素を含有するアクリル系単量体、および必要に応じてその他の共重合可能なラジカル重合性単量体からなる単量体成分を共重合して得られる酸価 10~300 のフッ素含有アクリル系共重合体樹脂が使用できる。

【0015】ここで、 $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル等が例示できる。これらは単独で、または混合して使用できる。

【0016】また、フッ素を含有するアクリル系単量体としては、下記的一般式(1)または(2)で表わされるフルオロアルキル(メタ)アクリレート(1種または2種以上)が挙げられる。

【0017】

【化1】



【0018】(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基を、 $\text{R}^2$ は炭素数1~12のパーフルオロアルキル基、 $m$ は0~4の整数、 $n$ は1~12の整数、 $m+n$ は2~15の整数、 $p$ は1~4の整数、 $p$ とパーフルオロアルキル基の炭素数を合計したものは2~15の整数である)。

【0019】前記フルオロアルキル(メタ)アクリレートとしては、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル(メタ)アクリレート、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0020】前記フッ素を含有するアクリル系単量体は、全単量体成分中、3~30重量%の範囲で使うことが望ましい。フッ素を含有するアクリル系単量体が3重量%より少ないと、乾燥性に効果が表れず、逆に30重量%より大きいと、フッ素を含有するアクリル系単

量体と他のモノマーとの重合反応性が低下する問題が生じる。

【0021】また、その他の共重合可能なラジカル重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタアクリル酸オクチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル等が例示できる。

【0022】上記単量体成分を重合して得られるフッ素含有アクリル系共重合体樹脂の酸価は10~300 (mg/KOH、以下同様)、好ましくは30~100である。

【0023】フッ素含有アクリル系共重合体樹脂の酸価が前記範囲より少ないと水性化が難しく、逆に、酸価が前記範囲を超えるとえられる画像の耐水性が低下する問題が生じる。

【0024】なお、フッ素含有アクリル系共重合体樹脂の使用量としては、インクジェット記録用水性顔料分散インク組成物全体に対して、好ましくは0.01~1.5重量%、より好ましくは0.1~1.2重量%であり、使用量がこの範囲より少ないと、乾燥性が遅くなり、一方、この範囲より多くなると、にじみ等の印字適性が低下する。

【0025】次に、本発明のインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物で使用する他の水性樹脂としては、重量平均分子量5,000~30,000の範囲にある、本出願人の出願にかかわる特願平7-255233号に記載している水性樹脂、たとえばアクリル酸アルキルエステル(メタ)アクリル酸系共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸-ハーフエステル共重合体等が挙げられる。

【0026】なお、前記他の水性樹脂は、インクジェット記録用水性顔料分散インク組成物に対して0.1~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲で含有することが望ましい。

【0027】また、本発明のインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物で使用する塩基性化合物としては、一般的に使用されている水性樹脂を水性媒体に溶解する塩基性化合物が使用できる。

【0028】具体的には、ブチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、モルホリン、アンモニア水、水酸化ナトリウム等を使用することができる。中でも、吐出オリフィスの

目詰まりを少なくするという観点から、揮発性の速い塩基性化合物と揮発性の遅い塩基性化合物を併用するのが望ましい。

【0029】また、本発明のインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物で使用する顔料としては、水性媒体中に分散可能な公知の無機および有機顔料が使用でき、特に表面処理により水性媒体に濡れやすくしたものが好ましい。

【0030】ここで使用可能な無機顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、アンチモンレッド、カドミウムレド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛等、有機顔料としては、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料等を挙げることができる。

【0031】なお、顔料の使用量としては、インクジェット記録用水性顔料分散インク組成物全体に対して1〜30重量%程度、好ましくは2〜10重量%であり、使用量がこの範囲より少なくなると色濃度が低下し、一方この範囲より多くなるとインク粘度や流動性の面から使用が困難となる。

【0032】また、本発明のインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物で使用する水性媒体としては、従来から当該技術分野で一般的に使用されている水、または水と水混和性溶剤の混合物を使用することができる。

【0033】ここで、水混和性溶剤としては、低級アルコール類、多価アルコール類とその誘導体、含窒素環状化合物等が挙げられる。

【0034】具体的には、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール等の低級アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール誘導体、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等の含窒素環状化合物、ポリグリセリンのエチレンオキシド付加物等が利用できる。

【0035】このなかでも、吐出安定性の点から、ポリグリセリンのエチレンオキシド付加物が好ましい。とくにポリグリセリン1モルに対して5〜90モルのエチレンオキシドを付加したものが好ましい。

【0036】なお、水混和性溶剤として、アセトンや酢

酸エチル等は印字装置に損傷を与える可能性があり好ましくない。

【0037】また、本発明のインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物には、さらに必要に応じて界面活性剤、顔料分散剤、粘度調整剤、消泡剤等の各種添加剤を添加することができる。

【0038】以上の成分を用いてインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物を製造する方法としては、まず、顔料、水性樹脂、塩基性化合物、水性媒体、必要に応じて、界面活性剤、顔料分散剤、粘度調整剤、消泡剤等を混合した後、各種練肉機、たとえば、ピーズミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー、パールミル等を利用して練肉し、さらに、残りの材料、本発明にかかわるフッ素含有アクリル系共重合体樹脂を添加混合する方法が利用できる。なお、本発明にかかわるフッ素含有アクリル系共重合体樹脂は、練肉する前に混合することも可能である。

【0039】本発明において、所望の粒度分布を有する顔料分散体を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくする、粉碎メディアの充填率を大きくする、処理時間を長くする、吐出速度を遅くする、粉碎後フィルターや遠心分離機等で分級する等の手段が用いられる。

【0040】

【実施例】以下、実施例でもって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0041】＜インクジェット記録用水性顔料分散液の調製＞イオン交換水、アンモニア水、カーボンブラック（Prntex 35、コロンビアカーボン社製）、ポリグリセリン（重合度：4）に20モルのエチレンオキシドを付加してなる化合物、ジエチレングリコール、アクリル系共重合体樹脂（モノマー組成：メタクリル酸／メタクリル酸メチル／ステアリルアクリレート＝15、3／74、7／10重量比、酸価68、重量平均分子量11,000）、p-ヒドロキシビフェニルに14モルのエチレンオキシドを付加してなる化合物（顔料分散剤）を加え、1時間プレミキシングを行った後、循環式ピーズミルを使用して混練を行い、さらに、イオン交換水を加え、インクジェット記録用水性顔料分散液を得た。

【0042】なお、インクジェット記録用水性顔料分散液の組成については、表1に示す。

【0043】

【表1】

表 1

ブレミキシングを行う前の成分	
カーボンブラック	5.0重量%
ポリグリセリン（重合度：4）に20モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物	5.7重量%
ジエチレングリコール	6.0重量%
アクリル系共重合体樹脂	0.3重量%
p-ヒドロキシビフェニルに14モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物	0.2重量%
25重量%アンモニア水	0.04重量%
イオン交換水	5.56重量%
混練が終了した後に加える成分	
イオン交換水	77.2重量%
合 計	100.00重量%

【0044】＜インクジェット記録用水性顔料分散インク組成物の調製＞

実施例1～3および比較例

前記インクジェット記録用水性顔料分散液にフッ素含有アクリル系共重合体樹脂（E F K A社製、E F K A-L P 7070、酸価55、固形分60重量%）を表2に示す割合で添加してインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物を調製し、それらについて乾燥性、にじみ、吐出オリフィスの目詰まりを下記の方法で評価した。結果を表2および下記に示す。

【0045】＜乾燥性＞実施例1～3および比較例のインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物を、記録ヘッド内のインクに熱エネルギーを与えて、液滴を発生させ、記録を行うオンデマンドタイプのマルチヘッドを有する記録装置を用いて、PPC用紙（コクヨ（株）製、中性紙、以下PPC用紙Aという）、PPC用紙（松下電器産業（株）製、酸性紙、以下PPC用紙Bという）にそれぞれ印刷を行い、指触したばあいに、汚れ

なくなるまでの時間を測定し、評価した。

【0046】＜にじみ＞乾燥性と同様にそれぞれ印刷し、にじみを目視で判断した。にじみが肉眼で観察されないものをA、にじみがごくわずかに肉眼で観察されるものをB、にじみは見られるが文字は認識できるものをC、にじみが生じ文字が認識できないものをDとして評価した。

【0047】＜吐出オリフィスの目詰まり＞乾燥性評価に用いた記録装置のヘッドに実施例1～3および比較例のインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物を充填し、キャップをせずに20℃の雰囲気温度下に3日放置した後、印字が可能となる条件より、吐出オリフィスの目詰まりを評価した。実施例、比較例のいずれのインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物のばあいにも、吐出オリフィスのクリーニングの回数が0～2回で印字可能であり、良好であった。

【0048】

【表2】

		インク組成物中におけるフッ素含有アクリル系共重合体樹脂の含有量（固形分重量%）	乾燥性（秒）		にじみ	
			PPC用紙A	PPC用紙B	PPC用紙A	PPC用紙B
実施例	1	0.12	14.7	11.7	A	A
	2	0.60	12.0	11.0	A	A
	3	1.20	10.0	6.7	A	A
比較例		0.00	17.0	13.0	A	A

【0049】

50 【発明の効果】以上、実施例を挙げて具体的に説明した

ように、本発明のインクジェット記録用水性顔料分散インク組成物は、水性樹脂の一部としてフッ素含有アクリル系共重合体樹脂を用いることにより、吐出安定性、に

じみ等の印字品質を低下させずに、乾燥性を向上させることができる。